

Institut Chemii UMCS  
Zakład Chemii Nieorganicznej i Ogólnej  
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Włodzimierz HUBICKI, Wanda OŻGA

### Otrzymywanie koncentratu itru metodą wytrącania siarczanów sodowo-lantanowcowych

Получение концентрата иттрия методом осаждения натриево-лантанидных сульфатов

The Obtaining of Yttrium Concentrate by Precipitation of Sodium-Lanthanum Sulfates

Problem uzyskiwania bezneodymowego koncentratu itru jako produktu wyjściowego do otrzymywania itru wysokiej czystości, bo takiej wymaga technika, nie jest prosty. Ciekawe rezultaty uzyskiwania tego koncentratu otrzymano przy zasadniczej modyfikacji znanej metody klasycznej, wytrącania podwójnych siarczanów lantanowców.

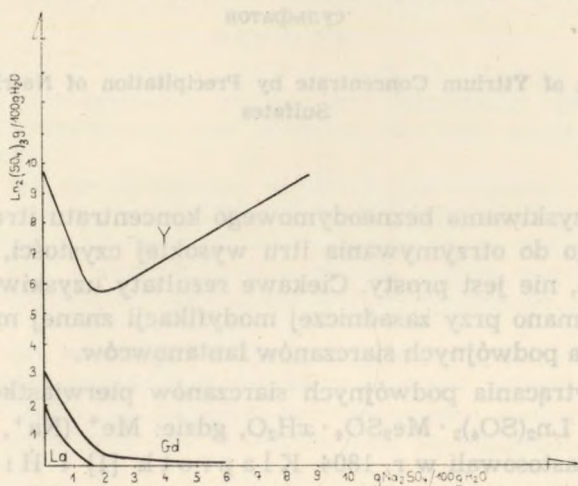
Metodę wytrącania podwójnych siarczanów pierwiastków ziem rzadkich o wzorze  $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Me}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , gdzie:  $\text{Me}^+$  ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) po raz pierwszy zastosowali w r. 1804 Klaproth [1] i Hissinger [2]. W następnych latach liczni badacze chemii pierwiastków ziem rzadkich stosowali ją w różnych wariantach do rozdzielania lantanowców na podgrupę cerową i itrową (3—19).

W procesie rozdziału wykorzystuje się trudną rozpuszczalność podwójnych siarczanów La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm w nasyconym roztworze siarczanu sodu, słabą rozpuszczalność podwójnych siarczanów Eu, Gd i Tb oraz dobrą rozpuszczalność podwójnych siarczanów Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb i Lu. We wszystkich tych metodach autorzy zalecają wprowadzenie  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  w substancji lub w roztworze do chlorków lub azotanów lantanowców aż do zaniku linii Nd.

Wprowadzenie bądź stałego bezwodnego  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , bądź jego stężonego roztworu do pierwiastków ziem rzadkich powoduje lokalne gwałtowne przesycenia, które są powodem współstrącenia się itru i lantanowców ciężkich z lantanowcami lekkimi w temperaturze pokojowej, a w większym o wiele stopniu w temperaturze podwyższonej.

Proces ten był przedmiotem szczegółowych badań różnych autorów (11—12). Stwierdzili oni, że wytrącenie podwójnych siarczanów pierwiastków ziem rzadkich należy powtarzać kilkakrotnie, szczególnie wtedy, jeżeli w mieszaninie wyjściowej znajduje się lantan.

Według danych literaturowych (20), rozpuszczalność siarczanów lekkich lantanowców do Gd włącznie i Y gwałtownie spada, już przy stężeniu  $15 \text{ g Na}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$  roztworu, natomiast powyżej tego stężenia siarczan itru coraz lepiej się rozpuszcza, osiągając przy stężeniu  $100 \text{ g Na}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$  rozpuszczalność  $90 \text{ g Y}_2(\text{SO}_4)_3/\text{dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$  — ryc. 1.



Ryc. 1. Rozpuszczalność siarczanów pierwiastków ziem rzadkich w  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Przy tym stężeniu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  rozpuszczalność  $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3$  jest bardzo mała. Stąd oczywisty wniosek, że przy dużych stężeniach  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  itr tworzy rozpuszczalne kompleksy siarczanowe.

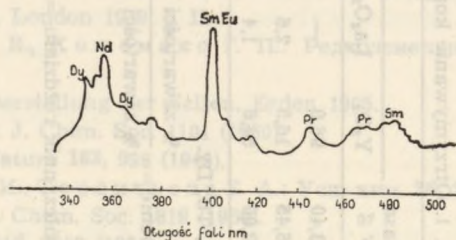
Następstwem analizy tych danych była wspomniana zasadnicza modyfikacja metody siarczanowej, polegająca na wprowadzeniu wyliczonej ilości roztworu lub zawiesiny  $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$  do odpowiedniego roztworu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .



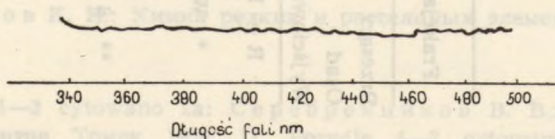
## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Opracowana nowa wersja rozdziálu siarczanowego polega na tym, że do roztworu zawierającego  $(100+n)$  g/dm<sup>3</sup> bezwodnego Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wprowadza się kroplami przy ciągłym mieszaniu stężony roztwór siarczanów lantanowców w ilości takiej, że nie przekraczają one zawartości na itr i lantanowce ciężkie 40 Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  $n$  g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> odpowiada stechiometrycznej ilości Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> teoretycznie potrzebnej do przekształcenia sumy wkraplanych siarczanów lantanowców w podwójne siarczany o wzorze Ln<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Po wprowadzeniu całej ilości siarczanów lantanowców do roztworu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> roztwór zagrzano do 60–70°C przy ciągłym mieszaniu i po kilku godzinach roztwór odsączono. Ten sposób postępowania dał nadzwyczaj dobre, powtarzalne wyniki.

Przykład: 50 g Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o składzie Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 54%, CeO<sub>2</sub> — 5,6%, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 1,4%, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 6,4%, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> — 1,9%, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 21,4%, (Eu, Gd, Tb, Dy)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 9,3% rozpuszczono w stężonym kwasie siarkowym, roztwór odparowano do sucha. Roztwór siarczanów lantanowców wprowadzano kroplami do roztworu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o stężeniu 125 g/dm<sup>3</sup> i ciągle mieszano. Po wkropleniu siarczanów pierwiastków ziem rzadkich do roztworu siarczanu sodowego, roztwór zagrzano do 60°C i po upływie 3 godz. wytrącony osad podwójnych siarczanów lantanowców lekkich odsączono. Przesącz zawierający głównie itr, nie wykazujący śladów linii Nd w 15 cm warstwie, zadano roztworem NaOH, wytrącony osad wodorotlenków lantanowców po kilkakrotnym przemyciu wodą rozpuszczono w 3 N HCl, strącono szczawiany, które wyprażono do tlenków. Osad podwójnych siarczanów lantanowców zadano roztworem NaOH, po pewnym czasie przy ogrzaniu nastąpiła



Ryc. 2. Spektrofotogram roztworu wyjściowego



Ryc. 3. Spektrofotogram przesączu po podwójnych siarczanych

Tab. 1. Otrzymywanie koncentratu itru metodą wytrącania siarczanów sodowo-lantanowców

| Frakcja   | Masa w g | Skład tlenków (%)             |                                |                                |                                |                                 |                                |                               | Ciężar at. Ln | Wzbogacenie* | $\beta^{**}$ |
|-----------|----------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|---------------|--------------|--------------|
|           |          | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> | Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |               |              |              |
| Przesącz  | 33,40    | 96,0                          | —                              | —                              | —                              | —                               | 1,0                            | 3,0                           | 94,0          | 1,78         | 20,0         |
| Osad      | 26,45    | 16,5                          | 2,6                            | 10,5                           | 12,0                           | 3,5                             | 31,5                           | 23,4                          | 144,6         | 0,3          |              |
| Wyjściowa | 50,00    | 54,0                          | 1,4                            | 5,6                            | 6,4                            | 1,9                             | 21,4                           | 9,3                           | 120,0         |              |              |

R — Eu, Gd, Tb, Dy.

\* % zawartości Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w mieszaninie wyjściowej\* Wzbogacenie = % zawartości Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> we frakcji\*\*  $\beta$  — współczynnik rozdzielenia =  $\frac{Y_2O_3}{(Ln-Y)_2O_3}$  w przesączu : %  $\frac{Y_2O_3}{(Ln-Y)_2O_3}$  w osadzie.



konwersja siarczanów w wodorotlenki pierwiastków ziem rzadkich, które w sposób podany wyżej przeprowadzono w tlenki.

Analizę ilościową składu otrzymanych tlenków w czasie badań jako odpowiednie frakcje wykonano dla neodymu, prazeodymu i samaru metodą spektrofotometryczną przy użyciu spektrofotometru „UVISPEK” firmy Hilger. Zawartość procentową itru w mieszaninie pierwiastków ziem rzadkich oznaczono metodą fluorescencji rentgenowskiej. Skład ilościowy otrzymanych tlenków oraz masę frakcji zestawiono w tab. 1.

W wyżej opisany sposób otrzymano koncentrat zawierający 96%  $Y_2O_3$  z 2 kg materiału wyjściowego w czterech porcjach po 500 g z wydajnością 83,3% w przeliczeniu na itr. Rozdziały ilustrują spektrogramy (ryc. 2 i 3) wykonane za pomocą samorejestrującego spektrofotometru firmy „UNICAM” SP-700. Pomiary wykonano w zakresie długości fal 340—500 nm w kiuwetach kwarcowych o grubości 1 cm z 1 N roztworu  $HClO_4$ , zawierającego 1 g  $Ln_2O_3/10\text{ cm}^3$ .

#### PIŚMIENICTWO

- 1.\* Klaproth M. H.: Ann. Chim. **37**, 86 (1804).
- 2.\* Hissinger W., Berzelius J. J.: Ann. Chim. **50**, 245 (1804).
- 3.\* Mosander C. G.: J. prakt. Chem. **30**, 288 (1843).
- 4.\* Boispan dran L. B.: Compt. rend. **103**, 398 (1887).
- 5.\* Bettendorf A.: Lieb. Ann. **270**, 376 (1882).
- 6.\* Urbain G.: Ann. Chim. phys. **19**, 184 (1900).
- 7.\* Bettendorf A.: Lieb. Ann. **352**, 88 (1907).
8. James C., Grant A. J.: J. Am. Chem. Soc. **38**, 41 (1916); C.Z. **87**, 994 (1916).
9. Moeller T., Kremers H.: Ind. Eud. Chem. Anal. Ed. **17**, 44 (1945).
10. Pearce D. W., Russel R. G., Butler J. C.: Inorganic Syntheses. Pod red. W. C. Ferneliusa, London 1949, t. II.
11. Котляров Р. В., Кожемяко Г. П.: Редкоземельные элементы, Москва 1959, 55, 62.
12. Poppe O.: Die Darstellung der Selten. Erden 1905.
13. Vickery R. C.: J. Chim. Soc. 1101 (1950).
14. Marsh J. K.: Nature **163**, 998 (1949).
15. Рябчиков Д. И., Терентьева Е. А.: Усп. хим. **26**, 260 (1955).
16. Marsh J. K.: J. Chem. Soc. 1819 (1950).
17. Marsh J. K.: *ibid.* 3057 (1951).
18. Marsh J. K.: *ibid.* 4804 (1952).
19. Vickery R. C.: *ibid.* 2360 (1955).
20. Большаков К. Н.: Химия редких и рассеянных элементов. Москва 1965, II, 286.

\* Pozycje 1—3 cytowano za: Серебренников В. В.: Химия редкоземельных элементов, Томск 1959, II. Pozycje 4—7 cytowano za: Gmelin-Kraut's: Handbuch der anorganischen Chemie, Heidelberg 1928, t. VI, cz. I.

РЕЗЮМЕ

Разработан новый метод отделения легких лантанидов от иттрия путем осаждения натриево-лантанидных сульфатов. Этот метод состоял в введении раствора сульфата натрия определенной концентрации.

В одном процессе таким путем из 2 кг исходного материала был получен иттрий без следов неодима, содержащий 96%  $Y_2O_3$  с выходом иттрия 83,3%.

SUMMARY

A new method of separating light lanthanons from yttrium was found as the result of the precipitation of sodium-lanthanon sulphates. The method consists in the introduction of a sodium sulphate solution of a calculated concentration.

In one process non-neodymium yttrium preparation was obtained from 2 kg of initial material. The preparation contained 96% of  $Y_2O_3$  and its efficiency to yttrium was 83.3%.

1. Klaproth M.H.: Ann. Chem. 57, 36 (1787).  
 2. Hisinger W., Berzelius J.: Ann. Chem. 59, 242 (1804).  
 3. Mosander C.G.: J. prakt. Chem. 30, 288 (1842).  
 4. Boispanhan L.B.: Comp. Rend. 1871, 399 (1872).  
 5. Böttendorf A.: J. Lab. Ann. 270, 376 (1922).  
 6. Urbain G.: Ann. Chim. Phys. 48, 184 (1909).  
 7. Böttendorf A.: J. Lab. Ann. 282, 36 (1907).  
 8. James C. Gray A.L.: J. Am. Chem. Soc. 38, 4 (1916); C.Z. 47, 594 (1916).  
 9. Moeller T., Kremer H.: Z. anorg. Chem. 11, 44 (1925).  
 10. Pöschel D.W., Hügel H., Hügel J.G.: J. anorg. Chem. 10, 104 (1925).  
 W.G. Fernelius: London 1953, 2. H.  
 11. Коржаков P. B.: Кожмак K. H.: Перспективы элементной химии, Москва 1958, 52, 62.  
 12. Pöpp O.: Die Darstellung der Selen-Fluoride 1905.  
 13. Vickerly R.C.: J. Chim. Soc. 191, 1185 (1925).  
 14. Marsh J.K.: Nature 165, 908 (1949).  
 15. Pöschel D.W., Hügel H., Hügel J.G.: Z. anorg. Chem. 10, 104 (1925).  
 16. Marsh J.K.: J. Chem. Soc. 1819 (1925).  
 17. Marsh J.K.: ibid. 2077 (1925).  
 18. Marsh J.K.: ibid. 2094 (1925).  
 19. Vickerly R.C.: ibid. 2388 (1925).  
 20. Коржаков K. H.: Химия редкоземельных элементов, Москва 1955, II, 288.